



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 41 530 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 41 530.6  
㉑ Anmeldetag: 10. 12. 92  
㉒ Offenlegungstag: 16. 6. 94

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 210/02**  
C 08 F 2/34  
C 08 F 2/38  
C 08 F 2/42  
// (C08F 210/02,  
210:08,210:06)

DE 42 41 530 A 1

㉔ Anmelder:  
Buna AG, 06258 Schkopau, DE

㉕ Erfinder:  
Fritzsche, Gerd, Dipl.-Chem., O-4200 Merseburg, DE;  
Kerrinnes, Heinz-Jürgen, Dr., O-4070 Halle, DE;  
Schade, Erich, O-4200 Merseburg, DE; Kremtz,  
Christian, Dipl.-Ing., O-4070 Halle, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS	28 44 312
DD	3 00 023
DD	2 94 719
DD	1 50 315
EP	5 03 791 A1
EP	1 36 029 A2
WO	86 05 500
SU	16 50 652

Makromol.Chem.182,1981,Nr.11,S.3291-3310;  
JP 60-177008 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
C-325, Jan.29,1986,Vol.10;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte

㉘ Im kontinuierlichen Gasphasenprozeß zur Herstellung von HDPE wird in direkter Überfahrt ohne Anlagenreinigung ein Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-Type, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf niedrigermolekulare HDPE-Typen, verwirklicht, ohne daß gravierende Qualitätsmängel der Fertigerzeugnisse auftreten.

Die Aufgabe wird gelöst, indem in der Überfahrtsperiode Maßnahmen zur Änderung der Wasserstoffkonzentration im Kreisgas, zur Temperaturführung, zum Katalysatordosierungsregime, zur Comonomerdosierung im Kreisgas und zum Reaktorfüllstand durchgeführt werden.

Die Erfindung ist anwendbar in industriellen Einstrang-Anlagen zur Herstellung von HDPE im kontinuierlichen Gasphasenprozeß.

DE 42 41 530 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 024/124

4/38

## Beschreibung

In industriellen Anlagen zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) besteht von Zeit zu Zeit das Erfordernis, die Produktion von einer Polymertypen auf eine andere umzustellen. Die dabei notwendigen Spezifika technologischer und/oder chemischer Maßnahmen hängen vorrangig von der Produktcharakteristik der vorgefahrenen Polymertypen und der Polymerfolgetypen sowie von den dabei eingesetzten Katalysatorsystemen ab.

Bekannt ist ein Verfahren bei dem der Polymertypenwechsel mit dem Austausch des Katalysatortyps verbunden ist, wobei zur Vermeidung der Vergiftung der Katalysatorbestandteile des einzuführenden Folgekatalysatorsystems für die Polymerfolgetypen ein chemischer Zusatzstoff zudosiert wird, ehe das Folgekatalysatorsystem eingeführt wird. Der chemische Zusatzstoff erfüllt den Zweck, betreffende Katalysatorbestandteile des zuvor genutzten Katalysatorsystems chemisch zu binden und unschädlich zu machen und die Fortsetzung der Polymerisationsreaktion ohne Entleerung und Reinigung des Reaktors zu erreichen (EP 107 105; DE 33 62 331).

Es ist naheliegend, daß die HDPE-Folgetypen qualitätsgemindert ist, wenn sich die HDPE-Vortypen grundlegend hinsichtlich ihrer Molekularität, ihrer Comonomermenge, der Comonomerart sowie ihrer davon abhängigen Stoffparameter von der HDPE-Folgetypen unterscheidet. Wenn von einer höhermolekularen auf eine markant niedriger molekulare HDPE-Type gewechselt wird, sind Produktinhomogenitäten bzw. eine beträchtliche Verstopfung in der HDPE-Folgetypen unausbleibliche Folgen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-Type, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf HDPE-Typen mit signifikant niedriger Molmasse, entsprechend  $M_w$  300 000 g/Mol, ermittelt durch GPC-Analyse, und niedriger Stippigkeit, aus denen Folie-Fäden- und Spritzgußerzeugnisse hergestellt werden, in direkter Überfahrt, also ohne Anlagenabstellung und ohne Anlagenreinigung, bei einem Wechsel des Katalysatortyps und des Comonomeren im kontinuierlichen Gasphasenpolymerisationsprozeß zu verwirklichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wasserstoffkonzentration im Kreisgas schon während der Polymerisationsfahrweise für das höhermolekulare Polymerisat soweit erhöht wird, daß die Wasserstoffkonzentration markant sowohl über demjenigen Niveau für die höhermolekulare HDPE-Type als auch über demjenigen Niveau ist, welches zur Herstellung der niedrigermolekularen HDPE-Folgetypen erforderlich ist.

Die Wasserstoffkonzentration im Kreisgas wird dabei soweit erhöht, daß sich im Kreisgas ein  $H_2/C_2H_4$ -Molverhältnis von  $45 \times 10^{-3}$  bis  $55 \times 10^{-3}$  Mol/Mol, vorzugsweise  $48 \times 10^{-3}$  bis  $52 \times 10^{-3}$  Mol/Mol, einstellt. Diese Erhöhung der Wasserstoffkonzentration erfolgt in einem definierten Zeitraum von 36 bis 42 Stunden vor Beendigung der Herstellungsperiode für die höhermolekulare HDPE-Type. Die Reaktortemperatur ist dabei im Bereich von 84 bis 96°, vorzugsweise zwischen 85 und 93°, zu halten.

Die kontinuierliche Abgasmengenausschleusung ist auf ein Abgas/Kreisgas-Mengenverhältnis von  $1,70 \times 10^{-3}$  bis  $5,1 \times 10^{-3}$  Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> einzustellen und kann auch für den gesamten Produktionszeitraum der niedrigermolekularen HDPE-Folgetypen aufrechterhalten werden.

Die nächste Maßnahme ist die Unterbrechung der Katalysatorzugabe zum Polymerisationsreaktor. Sie erfolgt 36 bis 42 Stunden nach der markanten Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Kreisgas. Die Katalysatorordosierungseinrichtung einschließlich der zugehörigen Instrumentenleitungen werden entleert und anschließend mit einer Spülmenge des Folgekatalysators befüllt und wieder entleert. Nachdem der Spülvorgang der Katalysatorordosierungseinrichtung abgeschlossen ist, wird dieselbe mit dem Folgekatalysatortyp für die HDPE-Folgetypen befüllt.

Die Einspeisung des Comonomeren, bei der Herstellung der Große-Hohlkörper-Type bevorzugt Buten-1, wird unterbrochen bzw. außer Betrieb genommen, wenn der Umsatz im Polymerisationsreaktor bis auf 20 bis 30% des Normalumsatzes gesunken ist. Sofort im Anschluß daran werden die vorbereitenden Maßnahmen zum Comonomerwechsel, z. B. und vorzugsweise von Buten-1 auf Propen durchgeführt. Gleichzeitig mit der Außerbetriebnahme der Buten-1-Einspeisung wird die Restreaktion im Polymerisationsreaktor mittels irreversibler Killreaktion durch Zusatz einer  $N_2/O_2$ -Mischung beendet.

Nach vollendeter Killreaktion werden 2 bis 4 Druckspülungen des Reaktors mit Ethen durchgeführt, wobei von 2.0 bis 1.7 MPa entspannt wird. Das HDPE-Partikelbett wird bei Temperaturen um 95°C gehalten, anschließend wird die Kreisgaszusammensetzung gemäß des  $H_2/C_2H_4$ -Verhältnisses des Folgetyps eingestellt. Der Gehalt an Propen im Kreisgas wird vorzugsweise erst nach dem Anspringen der Reaktion eingeregelt.

Wenn der Sauerstoffgehalt im Kreisgas unter 1 ppm abgesunken ist und der  $CO_2$ -Gehalt im Kreisgas Konzentrationenwerte unter 3 ppm aufweist, wird mit der Einspeisung des Folgekatalysators für die Herstellung der HDPE-Type mit signifikant niedrigerer Molmasse begonnen.

Der Reaktorfüllstand ist in Verbindung mit dem Bettgewicht zu kontrollieren. Der Reaktorstand wird schrittweise mit der Außerbetriebnahme der Einspeisung der vorgefahrenen Katalysatortypen für die höhermolekulare HDPE-Type auf 92% des Normstandes abgesenkt.

Die Reaktortemperatur wird mit der Außerbetriebnahme der Einspeisung der vorgefahrenen Katalysatortypen für die höhermolekulare HDPE-Type schrittweise auf 94 bis 106°C erhöht.

Nach dem Beginn der Einspeisung des Folgekatalysators für die markant niedrigermolekulare HDPE-Type wird der Reaktorfüllstand schrittweise auf 112% des Normstandes für 20 min erhöht und anschließend auf den Normfüllstand eingestellt.

Als Katalysatortypen sind Trägerkatalysatoren geeignet. Diese bestehen aus einem Übergangsmetallderivat, das auf einem hochporösen Träger aufgebracht ist. Als Träger eignen sich Oxide und Mischoxide der Elemente IIIa und IVa des PSE, zum Beispiel  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , vorzugsweise  $SiO_2$ . Als Übergangsmetallderivate sind Derivate der Elemente der Gruppen Va und VIa des PSE, vorzugsweise Chrom, geeignet. Für die Herstellung der

vorgefahrenen, höhermolekularen HDPE-Type eignen sich z. B. Trägerkatalysatoren mit Chrom als Übergangsmetall, wobei der Gehalt an Chrom kleiner 1 Ma-%, bevorzugt 0,2 bis 0,7 Ma-%, ist.

Für die Herstellung der nachgeführten, markant niedrigermolekularen HDPE-Type eignen sich z. B. Trägerkatalysatoren mit Chrom als Übergangsmetall, wobei der Chrom-Gehalt kleiner 2 Ma-%, bevorzugt 1,1 bis 1,4 Ma-%, ist. Die vorgeschlagene Lösung ist in herkömmlichen Gasphasenwirbelbettreaktoren nutzbar.

Die Erfindung bietet den Vorteil, einen Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-Type, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf HDPE-Typen mit signifikant niedrigerer Molmasse entsprechend  $M_w$  300 000 g/Mol, ermittelt durch GPC-Analyse, und niedriger Stippigkeit, aus denen Folie-Fäden- und Spritzgußzeugnisse hergestellt werden, in direkter Überfahrt, also ohne Anlagenabstellung und ohne Anlagenreinigung, bei einem Wechsel des Katalysatortyps und des Comonomeren im kontinuierlichen Gasphasenpolymerisationsprozeß zu verwirklichen.

Es wird der Anteil an verstipptem Typenübergangsmaterial reduziert. Die Stippenauszählung erfolgt visuell an Versuchsfolien. Die Erfindung wird nachfolgend in einem Versuchsbeispiel dargelegt. Dabei werden die Indices als relatives Maß für die Molmasseparameter und die visuell gezählte Stippigkeit der Versuchsfolien in Abhängigkeit von den erfindungsgemäß beschriebenen Maßnahmen in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 1

Reaktionsdauer als Zeit nach Durchführung von Maßnahme a) (h)	Bemerkungen	Reaktions- temperatur (°C)	Prozeßparameter		Reaktorstand (%) des Normstandes	HDPE- Type	HDPE-Pulverdaten	
			H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - Verhältnis im Kreisgas 10 <sup>-3</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Verhältnis im Kreisgas 10 <sup>-4</sup>			Fließindex bei 212 N Belastung bei 190°C (g/10 min)	Stippen- zahl
18	-	92,2	50,2	4,8	100	Große Hohlkörper	2,6	
30	-	91,9	51,1	5,8	100	Große Hohlkörper	2,5	
40	-	91,5	49,6	5,3	100	Große Hohlkörper	2,6	
42	-	92,0	50,9	4,8	100		2,4	
43,5	1,5				92			
50,5	8,5			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Verhältnis im Kreisgas 10 <sup>-2</sup> (Mol/Mol)	100			
51	Maßnahme i)					Überfahrtnmaterial		
51,5	Maßnahme l)	102			112	Überfahrtnmaterial		
52,5	Maßnahme m)	103			100	Überfahrtnmaterial		
54		102,2	13,3	3,5	100	Überfahrtnmaterial	15,2	
62		102,4	13,4	16,3	99	Überfahrtnmaterial	22,8	
70		102,3	12,6	17,9			21,1	
78		102	13,0	22,0	100	Überfahrtnmaterial	23,2	100
90		102,3	13,0	22,0	99	Überfahrtnmaterial	24,6	80
102		102,6	13,5	22,0	100	Folie-Fädenqualität	23,4	30
114		102	13,0	19,0	101	Folie-Fädenqualität	21,2	10
126		102,2	14,0	22,0	99	Folie-Fädenqualität	24,5	20
138		102	13,0	16,0	100	Folie-Fädenqualität	23,1	10

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durch Polymerisation einer Reaktorgasmischung, die hauptsächlich Ethen, des weiteren Wasserstoff und ein Comonomeres enthält, in Anwesenheit eines Katalysators in einer Gasphasen-Wirbelbettreaktionszone, in die zur Verwirbelung des in ihr befindlichen HDPE-Partikelbetts unter Betriebsbedingungen die Reaktorgasmischung durch eine Gasverteilungseinrichtung eingeführt und die nicht umgesetzte Reaktorgasmischung als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt wird, wobei aus den stationären Betriebsbedingungen der Reaktion für die Herstellung eines Polymerisats, das für die Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, direkt auf die Bedingungen der Reaktion für die Herstellung von Polymerisaten, die zur Fertigung von Folie-Fäden und Spritzgußerzeugnissen geeignet sind, ohne Anlagenabstellung und ohne Anlagenreinigung, bei einem Wechsel des Katalysatortyps und des Comonomeren im Gasphasenpolymerisationsprozeß umgestellt wird, welches folgende Stufen umfaßt:
- a) Einstellung einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im Kreisgas entsprechend einem  $H_2/C_2H_4$ -Molverhältnis im Kreisgas von  $45 \times 10^{-3}$  bis  $55 \times 10^{-3}$  Mol/Mol 36 bis 42 Stunden vor Beendigung der Polymerisationsfahrweise für Große-Hohlkörper-Erzeugnisse bei einer Reaktionstemperatur von 84 bis 96°C und einer kontinuierlichen Abgasmengenausschleusung entsprechend einem Abgas/Kreisgas-Mengenverhältnis von  $1,70 \times 10^{-3}$  bis  $5,1 \times 10^{-3}$  Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
  - b) Unterbrechung der Katalysatorzufuhr,
  - c) Entleerung der Katalysatordosiereinrichtung einschließlich der zugehörigen Instrumentenleitungen, Spülung derselben mit einer Spülmenge des Folgekatalysators und anschließende Befüllung mit dem Katalysatortyp für die HDPE-Folgetype,
  - d) Unterbrechung der Einspeisung des Comonomeren, zum Beispiel Buten-1, für die vorgefahrene HDPE-Type, wenn der Umsatz im Polymerisationsreaktor bis auf 20 bis 30% des Normalumsatzes gesunken ist,
  - e) Durchführung der vorbereitenden Maßnahmen zum Comonomerwechsel, z. B. von Buten-1 auf Propen
  - f) Gleichzeitig mit d) Unterbrechung der Restreaktion im Polymerisationsreaktor mittels einer irreversiblen Killreaktion durch Zusatz einer N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Mischung,
  - g) Durchführung von 2—4 Druckspülungen des Reaktors mit Ethen,
  - h) Einstellung der Kreisgaszusammensetzung gemäß des  $H_2/C_2H_4$ -Verhältnisses des Folgetypes; Einstellung des Propengehaltes erst nach Start der Polymerisationsreaktion mit dem Folgekatalysatortyp,
  - i) Beginn der Einspeisung des Folgekatalysators bei einem Sauerstoffgehalt im Kreisgas kleiner 1 ppm und einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von Kreisgas kleiner 3 ppm,
  - j) Absenken des Reaktorfüllstandes in 1,4 bis 1,8 Stunden schrittweise auf 90 bis 94% des Normstandes gleichzeitig mit b),
  - k) Schrittweise Erhöhung der Reaktortemperatur auf 94 bis 106°C beginnend mit b),
  - l) Erhöhung des Füllstandes im Reaktor auf 110 bis 115% des Normstandes für 15 bis 35 min nach i),
  - m) Einstellung des Normfüllstandes im Reaktor nach i).
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe j) der Reaktorfüllstand in 1,5 Stunden schrittweise auf 92% des Normstandes gleichzeitig mit b) abgesenkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe l) der Füllstand im Reaktor auf 112% des Normstandes für 20 Minuten nach i) erhöht wird.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**